The University of Chicago.
Founded by JOHN D. ROCKEFELLER.

Ueber Derivate des Isuretins der Formhydroxamsäure
und
ihre Beziehungen zur Knallsäure.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde bei der hohen philosophischen Facultät der University of Chicago
vorgelegt
von

Henry Chalmers Biddle

anno 1899.

Chemische Abtheilung.

The University of Chicago.
Founded by John D. Rockefeller.

Ueber Derivate des Isuretins der Formhydroxamsäure

und

ihre Beziehungen zur Knallsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde bei der hohen philosophischen Facultät der University of Chicago

vorgelegt

von

Henry Chalmers Biddle

anno 1899.

Chemische Abtheilung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550825_0063

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. J. U. Nef,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ueber Derivate des Isuretins der Formhydroxamsäure und ihre Beziehungen zur Knallsäure.

Die vorliegende Untersuchung wurde von mir unter der Leitung des Herrn Nef in der Absicht unternommen, Aether der Knallsäure, RON : C, darzustellen. Es ist mir zwar nicht gelungen, solche Körper zu isoliren, aber es wurde eine Reihe von Verbindungen entdeckt, die als Additionsproducte dieser Aether anzusehen sind, wie z. B. die Isuretinäther, $RON : CHNH_2$ bezw. RONHCH=NH; ferner die Derivate der Formhydroximsäure, $C_6H_5CH_2ON{=}CHOC_2H_5$ und $C_6H_5CH_2ON : CHOCOCH_3$, die in je zwei raumisomeren Modificationen erhalten wurden.

Namentlich wichtig aber ist das Verhalten der Alkyl- und Acylderivate des Formylchloridoxims, RON=CHCl. Im Gegensatz zu Formylchloridoxim selbst, welches auffallend leicht in Knallsäure und Salzsäure zerfällt, sind dessen alkylirte und acylirte Derivate unzersetzt siedende Körper und es ist bis jetzt unter keiner Bedingung gelungen, aus ihnen direct Chlorwasserstoff abzuspalten. Dies zeigt, welch' merkwürdigen Einfluss der Ersatz des Oximwasserstoffs im Formylchlorid-

oxim, HON=CHCl, durch Acyl resp. Alkyl auf den Dissociationspunkt sonst ganz gleichartig zusammengesetzter Substanzen ausübt, und bestätigt in schönster Weise die von Nef in Liebig's Annalen **298**, 211 entwickelten Ansichten.

Die Formhydroxamsäure, HONHCH:O, bezw. ihre Salze können unter keinen Bedingungen direct unter Abspaltung von Wasser in Knallsäure übergeführt werden; es tritt immer Zerfall in Hydroxylamin und Kohlenoxyd ein. Diese Umwandlung gelingt aber indirect dadurch, dass das Formhydroxamsäureacetat, $CH_3COONHCH:O$, mittelst Phosphorpentachlorid sich in Acetylformylchloridoxim, $CH_3COON=CHCl$, überführen lässt, aus dem dann durch Behandeln mit Silbernitrat Knallsilber, C:NOAg, gebildet wird. Hierdurch werden die Beziehungen von Formhydroxamsäure zur Knallsäure festgestellt; sie sind ganz analog denjenigen des Formamids, $H_2N.CH:O$, zu Blausäure [1]), HN:C.

I. Ueber die Isuretinäther, $RON:CHNH_2$.

Aethylisuretin.

Vorläufige Versuche, das Isuretin zu äthyliren, sind schon von Nef beschrieben worden [2]). Ich habe seinen Versuch wiederholt. 26 g Isuretin wurden mit molekularen Mengen von Jodäthyl und alkoholischem Kali versetzt, nach zweitägigem Stehen dieses Gemisches (in der Kälte) wurden 12 g eines basisch riechenden Oeles erhalten, wovon die Hauptmenge zwischen 165° und 167°, ein kleiner Theil dagegen zwischen 170° und 175° siedete. Die Analyse der Hauptfraction ergab (Mittel von drei Analysen) 42,6 pC. Kohlenstoff und 9,27 pC. Wasserstoff; der höher siedende Antheil ergab 42,74 pC. Kohlenstoff und 9,27 pC. Wasserstoff. Da Aethylisuretin 40,91 pC. Kohlenstoff und 9,02 pC. Wasserstoff verlangt, war offenbar das erhaltene Aethylisuretin nicht völlig rein. Höchst wahrscheinlich

[1]) Nef, Liebig's Annalen **287**, 350.
[2]) Liebig's Annalen **280**, 340.

ist dasselbe durch eine geringe Menge Diäthylhydroxylamin (siehe bei Benzylisuretin) verunreinigt.

Die Substanz wurde deshalb nach der Vorschrift von Nef in das schön krystallisirende Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt 153° übergeführt; die Analyse desselben (eine Stickstoff- und eine Platinbestimmung ist schon von Nef ausgeführt worden) ergab:

0,3524 g gaben 0,1602 CO_2 und 0,1060 H_2O.
0,1954 g „ 0,0650 Pt.

	Berechnet für $[C_3H_8N_2O,HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
C	12,31	12,39
H	3,08	3,34
Pt	33,16	33,15

Benzylisuretin.

Eine Lösung von 9,3 g Aetzkali in der fünffachen Menge Alkohol wird mit 10 g Isuretin und darauf unter Kühlung mit 21,1 g Benzylchlorid versetzt. Schon in der Kälte tritt rasch Umsetzung ein; zur Vollendung der Reaction wird schliesslich auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt; hierbei scheidet sich das entstandene α-Dibenzylhydroxylamin als Sulfat gänzlich ab; es wurde durch Ueberführung in das Chlorid, flache Nadeln, Schmelzp. 170°, identificirt[3]). Das saure Filtrat wird, um vorhandenen Benzyläthyläther zu beseitigen, mit Aether extrahirt und darauf alkalisch gemacht. Das in Aether aufgenommene und mit Kaliumcarbonat getrocknete Oel erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers fast vollständig. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden 5 g reines Benzylisuretin in Form von filzigen Nadeln erhalten; Schmelzp. 58°.

0,1714 g gaben 0,4010 CO_2 und 0,1066 H_2O.
0,1684 g „ 27,4 ccm feuchtes Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

[3]) Behrend und Leuchs, Liebig's Annalen **257**, 209.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$	Gefunden
C	64,00	63,81
H	6,66	6,91
N	18,67	19,04

Benzylisuretin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich dagegen in kaltem Ligroïn. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es leicht in salzsaures α-Benzylhydroxylamin[4]) gespalten, woraus folgt, dass die Benzylgruppe an Sauerstoff gebunden ist.

Das *Platindoppelsalz*, $[C_8H_{10}N_2O,HCl]_2PtCl_4$, wird durch Behandeln von Benzylisuretin in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid und Ausfällen mit Aether dargestellt; es krystallisirt aus Alkohol-Aether in gelben, rhombischen Tafeln und schmilzt bei 157—158°.

0,2848 g gaben 0,0780 Pt.

	Berechnet für $[C_8H_{10}N_2O,HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	27,41	27,39

Methylisuretin.

Eine concentrirte alkoholische Lösung von Aetzkali wird mit Isuretin und Jodmethyl in molekularen Mengen versetzt und 24 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen; im Uebrigen wird wie beim Aethylderivat verfahren. Man erhält ein farbloses, basisch riechendes Oel, welches ohne Zersetzung zwischen 150° und 160° siedet und beim Abkühlen sofort erstarrt. Die Substanz wird aus niedrig siedendem Ligroïn in Tafeln erhalten; sie schmilzt bei 40—40,5°. Ausbeute 2,2 g aus 10 g Isuretin.

0,1463 g gaben 0,1728 CO_2 und 0,1105 H_2O.

---

[4]) Das erhaltene Salz wurde hier, wie in allen anderen Fällen, durch Sublimiren (ohne zu schmelzen bei 200°) und durch Umwandlung in Benzoyloxyharnstoff, Schmelzp. 137—138°, identificirt; vergl. Behrend und Leuchs, Liebig's Annalen **257**, 207.

	Berechnet für $C_9H_6N_2O$	Gefunden
C	32,43	32,21
H	8,11	8,32

Methylisuretin ist leicht löslich in Wasser, kann aber hieraus durch concentrirte Aetzalkalien abgeschieden werden. Es ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Ligroïn.

Verhalten der Alkylisuretine gegen salpetrige Säure.

Nef hat gezeigt, dass rohes Aethylisuretin bei der Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Stickstoffentwickelung in ein bei höherer Temperatur stechend riechendes, chlorhaltiges Oel, vermuthlich Aethylformylchloridoxim, übergeführt wird[5]).

Ich habe bis jetzt nur das Verhalten des Benzylisuretins unter ähnlichen Bedingungen untersucht. 12 g Benzylisuretin werden in vier Molekülen verdünnter Salzsäure aufgelöst und unter guter Kühlung mit einer wässrigen Natriumnitritlösung versetzt. Es entweicht Stickstoff und ein gelbliches Oel scheidet sich ab. Nach 30 Minuten langem Stehen bei 0° wird mit Aether extrahirt, mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die Untersuchung des Rohproductes (8,6 g Oel) zeigt, dass ein Gemisch von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzylformylchloridoxim vorliegt. Beim Destilliren unter 15 mm Druck siedet etwa ein Drittel zwischen 65° und 70°; dasselbe besteht grösstentheils aus Benzaldehyd, was durch den Geruch, Oxydation zu Benzoësäure an der Luft und durch Ueberführung in das Hydrazon, Schmelzp. 152,5°, festgestellt wurde. Die Hauptmenge des Oeles siedet unter 15 mm Druck zwischen 95° und 100°; die Analyse desselben ergab C = 69,11 pC., H = 6,94 pC., N = 3,47 pC., Cl = 6,70 pC. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Benzylalkohol und Benzylformylchloridoxim

[5]) Liebig's Annalen **280**, 341; vergl. Tiemann und Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 732.

vor. Das Oel besitzt den eigenthümlichen Tannengeruch, welcher für die zuletzt genannte Substanz sehr charakteristisch ist (siehe unten). Beim Stehen scheidet das Oel allmählich salzsaures α-Benzylhydroxylamin ab. Die Gegenwart von Benzylalkohol in dem Oel wird durch seine Verharzung mit Phosphorpentoxyd[6]) und die Bildung von Benzaldehyd bei der Behandlung mit Salpetersäure festgestellt.

Ueber die Einwirkung von Chloroform auf α-Benzylhydroxylamin bei Gegenwart von Aetzkali.

Die Knallsäureäther sollten am leichtesten zu erhalten sein aus α-alkylirten Hydroxylaminen mittelst der Hofmann'schen Reaction:

$$RONH_2 + CHCl_3 + 3KOH = RON{=}C + 3KCl + 3H_2O.$$

Bei einem vorläufigen Versuche in dieser Richtung mit α-Benzylhydroxylamin beobachtete Nef einen starken Isonitrilgeruch, aber der grösste Theil des Amins wurde unverändert zurückgewonnen[7]). Die Hofmann'sche Reaction ist nun, wie Nef in einer späteren Abhandlung klargelegt hat[8]), auf eine Dissociation des Chloroforms in Dichlormethylen,

$$CHCl_3 \longrightarrow CCl_2 + HCl,$$

zurückzuführen. Das intermediär gebildete Methylenderivat hat dann natürlich die Wahl, sich mit dem vorhandenen primären Amin oder mit dem im Ueberschuss vorhandenen Alkohol zu vereinigen; in letzterem Falle wird Kohlenoxyd bezw. Orthoameisenäther entstehen. Dies erklärt nun in der That die geringe Ausbeute an Isonitrilen, welche man bei der Hofmann'schen Reaction erhält. Bei Gegenwart eines weniger reactionsfähigen Amines, wie α-Benzylhydroxylamin, ist zu erwarten, dass Dichlormethylen vorzugsweise und fast ausschliesslich Alkohol aufnehmen wird.

---

[6]) Canizzaro, Liebig's Annalen **92**, 114.
[7]) Liebig's Annalen **280**, 341.
[8]) Liebig's Annalen **298**, 368.

Hiernach ist anzunehmen, dass die Ausbeute an Isonitril bei der Hofmann'schen Reaction sich bedeutend erhöhen lassen wird durch gänzliches Ausschliessen des Alkohols. Versuche, die ich, sowie auch Herr Goldberg, in dieser Richtung angestellt haben, zeigen, dass bei Anwendung von Chloroform, Anilin und gepulvertem Aetzkali die Ausbeute an Phenylisocyanid von 15 pC. (bei Gegenwart von Alkohol)[9]) bis auf 35 pC. bis 40 pC. gesteigert werden kann.

Wendet man nun dieses modificirte Verfahren auf α-Benzylhydroxylamin an, so erhält man ein ganz anderes Resultat als bei Gegenwart von Alkohol. Zu einem Gemisch von 10 g α-Benzylhydroxylamin und 40 g gepulvertem Aetzkali (acht Moleküle) werden langsam unter Kühlung und Umschütteln 9,5 g (zwei Molekulargewichte) Chloroform hinzugesetzt. Es tritt sofort Umsetzung ein; man beobachtet starken Isonitrilgeruch neben geringen Mengen von Ammoniak. Nach einer Stunde wird auf 60° erwärmt und darauf mit Wasser versetzt. Die in Aether aufgenommenen Oele werden durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in basische und neutrale Antheile getrennt. Neben 1 g unverändertem α-Benzylhydroxylamin werden 7,7 g eines rothbraunen, stark nach Isonitril riechenden, neutralen Oeles erhalten; durch Zusatz von Ligroïn und starkes Abkühlen scheidet sich aus letzterem eine geringe Menge einer festen Substanz ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren derselben aus Ligroïn wurden 0,6 g farbloser Blättchen vom Schmelzp. 86—86,5° gewonnen.

0,0892 g gaben 0,2078 CO_2 und 0,0503 H_2O.

0,1431 g „ 12 ccm feuchtes Stickgas bei 21,5° und 744,2 mm Druck.

	Berechnet für $C_3H_9NO_2$	Gefunden
C	63,57	63,53
H	5,96	6,26
N	9,27	9,36

[9]) Liebig's Annalen **270**, 309.

Die Substanz, welche hiernach ein Isomeres oder Polymeres der unten beschriebenen Benzylformhydroxamsäure darstellt, ist noch nicht gründlich untersucht. Sie ist leicht löslich in Aether, fast unlöslich dagegen in Wasser und kaltem Ligroïn. Sie besitzt keine sauren Eigenschaften und giebt mit concentrirter Salzsäure erhitzt einen Geruch nach Benzylchlorid.

Das Oel, woraus die soeben erwähnte feste Substanz abgeschieden wurde, zeigte sich als ein Gemisch von Benzylalkohol und Dibenzyläther neben geringen Mengen eines isonitrilartigen Körpers. Beim Destilliren unter 35 mm Druck siedet die Hauptmenge des Oeles zwischen 100° und 110°, während etwa ein Drittel zwischen 160° und 170° übergeht. Die niedrig siedende Fraction ist frei von Isonitrilgeruch; sie ist chlor- und stickstofffrei und besteht aus Benzylalkohol, was durch den Siedepunkt 202° und Ueberführung in Benzylacetat mittelst Eisessig und concentrirter Schwefelsäure festgestellt wurde. Die höher siedende Fraction besteht hauptsächlich aus Dibenzyläther, da sie bei 298—300° siedet, mit concentrirter Schwefelsäure verharzt und bei längerem Erhitzen über 300° Benzaldehyd liefert [10]). Ein specieller Versuch wurde angestellt, um die Natur des in geringer Menge entstehenden Isonitrilkörpers zu ermitteln. Das rohe, aus 10 g α-Benzylhydroxylamin erhaltene Reactionsproduct wird direct mit Wasserdampf destillirt; die unangenehm riechende Substanz geht hierbei mit den ersten Antheilen Wasser über. Nach Aufnahme in Aether und Trocknen mit Aetzkali werden 0,7 g eines stark isonitrilartig riechenden Oeles gewonnen, das mit concentrirter Salzsäure hydrolysirt wurde. Aus der sauren Lösung wurde dann nur 0,1 g eines basischen Oeles gewonnen, welches aber sicherlich nicht aus α-Benzylhydroxylamin bestand. Der isonitrilartige Körper kann somit nicht aus α-Benzylcarbyloxim bestehen.

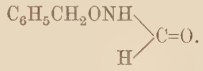
Wenn man nun berücksichtigt, dass reines α-Benzylformylchloridoxim (siehe unten) bei der Behandlung mit festem Aetz-

---

[10]) Lowe, Liebig's Annalen **241**, 375.

kali ebenfalls Benzylalkohol und Dibenzyläther als Hauptzersetzungsproducte liefert, so wird es sehr wahrscheinlich, dass bei der in Rede stehenden Reaction α-Benzylformylchloridoxim als Zwischenproduct gebildet wird.

II. Ueber die Benzylformhydroxamsäure,



Die Alkyläther der Formhydroxamsäure entstehen in glatter Weise beim Erhitzen von Ameisensäure mit α-alkylirten Hydroxylaminen[11]). Bis jetzt ist nur der Benzyläther eingehend untersucht worden; es sollen aber demnächst auch Versuche in der Aethyl- und Methylreihe angestellt werden.

10 g α-Benzylhydroxylamin werden mit 8,3 g (zwei Molekulargewichte) Ameisensäure (90 pC.) versetzt; das zunächst sich abscheidende Salz löst sich wieder auf. Nach zweistündigem Erwärmen auf 100° giesst man in viel Wasser, extrahirt mit Aether und befreit die ätherische Lösung von Ameisensäure durch Schütteln mit Calciumcarbonat. Die sauren Producte werden darauf durch Schütteln mit Sodalösung entzogen; beim Ansäuern fällt ein Oel aus, welches in Aether aufgenommen und mit schwefelsaurem Natrium getrocknet wird. Das Oel wird schliesslich durch halbstündiges Erhitzen auf 100° bei vermindertem Druck völlig von Aether befreit. Man erhält so 8,6 g eines farblosen, dicken Oeles, Benzylformhydroxamsäure, welches keine Neigung besitzt, in den festen Zustand überzugehen.

Die oben erwähnte, mit Soda gewaschene ätherische Lösung enthält neben geringen Mengen α-Benzylhydroxylamin, welches durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt wird, etwa 1 g eines neutralen Oeles. Um seine Natur zu ermitteln, wurden die neutralen Antheile aus 100 g α-Benzylhydroxylamin auf-

[11]) Vergl. vorläufige Mittheilung, Nef, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2720.

gearbeitet. Durch Fractioniren unter vermindertem Druck wurde das Oel in zwei Producte zerlegt; das eine, Siedep. 90—100° bei 15 mm Druck, besteht aus Benzylalkohol; das andere, Siedepunkt 170—180°, enthält Stickstoff und ist wahrscheinlich identisch mit dem Producte, welches Schröter aus Ameisenäther und α-Benzylhydroxylamin bei 150° erhalten hat[12]).

Die Analyse des sauren Hauptproductes der Umsetzung zwischen Ameisensäure und α-Benzylhydroxylamin ergab folgende Zahlen:

0,1384 g gaben 0,3225 CO_2 und 0,0753 H_2O.

0,1650 g „ 13,7 ccm feuchtes Stickgas bei 17,5° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_9NO_2$	Gefunden
C	63,57	63,55
H	5,96	6,04
N	9,27	9,42

Die Benzylformhydroxamsäure siedet unter 15 mm Druck mit geringer Zersetzung bei 170°; concentrirte Salzsäure spaltet sie schon in der Kälte in Ameisensäure und salzsaures α-Benzylhydroxylamin. Die Substanz löst sich leicht sogar in Natriumbicarbonat auf und wird bei Zusatz von Säuren unverändert ausgefällt. Es lässt sich vorläufig nicht entscheiden, ob die freie Säure eine Hydroxamsäure, $C_6H_5CH_2ONHCH{=}O$, oder eine Hydroximsäure, $C_6H_5CH_2ON{=}CH.OH$, darstellt. Für die letztere Auffassung spricht die Thatsache, dass die Säure glatt mittelst Essigsäureanhydrid in das Hydroximsäurederivat,

$$C_6H_5CH_2ON{=}CHOCOCH_3,$$

übergeführt wird (siehe unten). Die Salze der Säure sind dagegen zweifellos als Hydroximsäurederivate anzusehen.

Silbersalz der Benzylformhydroximsäure,

$$C_6H_5CH_2ON{=}CH.OAg.$$

Dieses Salz entsteht bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Benzylformhydroxamsäure in der berechneten Menge ver-

[12]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2192.

dünnter Natronlauge; es scheidet sich als amorpher, weisser Niederschlag ab, der sich beim Abfiltriren und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum nur wenig verändert.

0,1745 g gaben 0,0969 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_8NO_2Ag$	Gefunden
Ag	41,86	41,78

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Entwickelung von Benzaldehyddämpfen. Sein Verhalten gegen Chloracetyl und Chlorbenzoyl sowie auch gegen Jodäthyl ist weiter unten beschrieben.

Benzylformylchloridoxim, $C_6H_5CH_2ON{=}CHCl$.

Lossen hat gezeigt[13]), dass Benzhydroxamsäureäthyläther bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Benzenyläthoximchlorid übergeführt wird. In ganz analoger Weise entsteht Benzylformylchloridoxim aus Benzylformhydroxamsäure und Phosphorpentachlorid.

24 g Benzylformhydroxamsäure werden langsam unter guter Kühlung mit 33,2 g (ein Molekulargewicht) Phosphorpentachlorid versetzt; es tritt sofort Umsetzung ein und Chlorwasserstoff entweicht in Strömen. Sobald das Gemisch sich in eine homogene gelbe Lösung umgewandelt hat, wird auf Eis gegossen; das sich abscheidende Oel wird in Aether aufgenommen, wiederholt mit einer wässrigen Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet.

Nach zweimaligem Fractioniren unter vermindertem Druck werden 6 g Oel vom Siedep. 62° und 10—11 g vom Siedepunkt 101° unter 11 mm Druck gewonnen. Die niedrig siedende Fraction zeigt sich frei von Stickstoff; durch den Siedepunkt, Geruch und Chlorgehalt wird sie als Benzylchlorid identificirt.

Die Analyse des unter 11 mm Druck bei 101° siedenden Oeles ergab Zahlen, die genau auf Benzylformylchloridoxim stimmen.

---

[13]) Liebig's Annalen **252**, 217.

0,1441 g gaben 0,2996 CO_2 und 0,0640 H_2O.
0,2946 g „ 22 ccm feuchtes Stickgas bei 20,5° und 734,2 mm Druck.
0,2258 g gaben 0,1925 AgCl.

	Berechnet für C_9H_8NOCl	Gefunden
C	56,64	56,70
H	4,72	4,93
N	8,26	8,26
Cl	20,96	21,09

Benzylformylchloridoxim ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Tannengeruch. Es siedet unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 210° (noch nicht genau bestimmt).

Eine alkoholische Lösung desselben (0,5 g) wird auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in der Kälte glatt in salzsaures α-Benzylhydroxylamin (gefunden 0,43 g, berechnet 0,47 g) gespalten. Die Substanz besitzt keine basischen Eigenschaften; in ihrer Beständigkeit gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien gleicht sie vollkommen dem ähnlichen, von Tiemann und Krüger[14]) entdeckten Benzenyläthoximchlorid,

$$C_6H_5.CCl{=}N.OC_2H_5.$$

Die Substanz lässt sich längere Zeit unverändert aufbewahren, doch beobachtet man nach zwei bis drei Monaten eine geringe Verharzung unter gleichzeitiger Abscheidung von wenig salzsaurem α-Benzylhydroxylamin. Benzylformylchloridoxim ist somit ebenso beständig wie Benzylchlorid; in dieser Beziehung zeigt es im Vergleich mit der Muttersubstanz, Formylchloridoxim, einen ganz auffallenden Unterschied. Aus diesem Grunde ist es mir unter keiner Bedingung gelungen, dasselbe unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Benzylcarbyloxim,

$$C_6H_5CH_2ON : C,$$

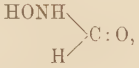
überzuführen. Bei der Behandlung der Substanz mit alkoholischem Natriumäthylat bezw. Aetzkali oder mit gepulvertem Aetzkali tritt sofort in der Kälte energische Umsetzung unter

[14]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 732.

Bildung von Chlornatrium bezw. Chlorkalium ein; man bemerkt keinen Isonitrilgeruch. Das andere Hauptzersetzungsproduct ist Benzylalkohol; nebenbei entsteht auch Ammoniak, etwas Harz und Dibenzyläther. Diese eigenthümliche Zersetzung vermag ich vorläufig nicht völlig aufzuklären.

III. Ueber die Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure.

Die Formhydroxamsäure, ihre Salze und ihr Benzoylester sind schon von Jones untersucht worden[15]). Es gelingt unter keiner Bedingung, die freie Säure bezw. ihre Salze unter Abspaltung von Wasser in knallsaure Salze überzuführen. Dies sowie auch die anderen Eigenschaften der Säure sprechen zu Gunsten der Formel



d. h. die Substanz ist eine Hydroxamsäure.

Wäre der Körper eine Hydroximsäure, HON=CHOH, oder wären tautomere Verhältnisse vorhanden, so müsste die Formhydroxamsäure spontan unter Wasserverlust in Knallsäure übergehen.

Aus ganz ähnlichen Gründen zieht Nef den Schluss, dass Formamid bezw. Brenztraubensäureamid die Constitution $H_2N.CH:O$ bezw. $H_2N.CO.COCH_3$ besitzt, da viele Anhaltspunkte dafür sprechen, dass ein Säureimid von der Constitution HN=CH.OH bezw. $HN:C(OH).COCH_3$ spontan unter Abspaltung von Blausäure, HN=C, dissociiren müsste[16]).

Zu Gunsten der Ansicht, dass eine Formhydroximsäure spontan in Knallsäure zerfallen wird, sprechen ferner einige Versuche von Jones. Er hat bei der weiteren Untersuchung der Nef'schen Synthese der Knallsäure aus Quecksilberisonitromethan, $hgONO=CH_2$, höchst wahrscheinlich gemacht, dass hier-

[15]) Amer. chem. Journ. **20**, 27—32.
[16]) Liebig's Annalen **287**, 249—250.

bei zunächst durch intramolekulare Oxydation Quecksilberformhydroximsäure, hgON=CH.OH, als Zwischenproduct entsteht, welches dann zum Theil in Wasser und Knallquecksilber zerfällt, während ein anderer Theil in ein gelbes, basisches Quecksilbersalz, hgON=CH.O.Hg.OH, übergeführt wird. Dieses gelbe Quecksilbersalz, welches sicherlich kein basisches Knallquecksilber darstellt, geht nun bei sorgfältiger Behandlung mit verdünnter Salzsäure ebenfalls glatt in Knallquecksilber über.

Ich habe nun das Quecksilbersalz der Formhydroxamsäure in grösserer Menge nach den Angaben von Jones dargestellt; obwohl explosiv und gelblich gefärbt, ist es doch völlig verschieden von dem gelben, aus Nitromethan dargestellten Quecksilbersalz. Es gelingt unter keiner Bedingung, dasselbe in Knallquecksilber überzuführen, was nur verständlich wird unter der Annahme, dass es die Constitution einer Hydroxamsäure, hgONH.CH:O, hat oder eines basischen Salzes derselben.

Das eingehende Studium der Formhydroxamsäure (und ihrer Salze) zeigt nun ferner, dass die Säure eine grosse Neigung besitzt, in Hydroxylamin und Kohlenoxyd zu dissociiren (ganz analog wie Formamid in Kohlenoxyd und Ammoniak). Nur wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt (82°) tritt diese Zersetzung explosionsartig ein. Dass in Lösungsmitteln, *selbst bei gewöhnlicher Temperatur*, diese Dissociation fortwährend stattfindet, beweist der folgende interessante Versuch. Es gelingt, wie Jones gezeigt hat, die Formhydroxamsäure aus heissem Aceton umzukrystallisiren; lässt man aber ein Gemisch von Säure und Aceton einige Tage in der Kälte stehen, so ist keine Spur von Formhydroxamsäure mehr vorhanden, sondern an ihrer Stelle die berechnete Menge reinen Acetoxims,

$$(CH_3)_2C{=}O + O{=}C\begin{matrix}H\\NHOH\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2C{:}O + O{=}C + H\text{-}NHOH \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2C{=}NOH + H_2O + O{:}C \text{ (bezw. } HO.CH{:}O).$$

Die folgenden Versuche mit dem Natrium- und dem Bleisalz der Formhydroxamsäure sind ebenfalls von Interesse.

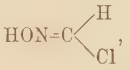
Natriumsalz. Setzt man langsam ein Molekül alkoholisches Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung von Formhydroxamsäure, so scheidet sich zunächst ein Niederschlag ab, der jedoch nachher wieder verschwindet. Nach einigen Minuten beginnt von Neuem eine Ausscheidung eines farblosen Salzes. Die Analyse des gut mit Alkohol gewaschenen und nicht hygroskopischen Salzes zeigt, dass ein saures Salz vorliegt.

	Berechnet für $2NaCH_2NO_2,CH_3NO_2$	Gefunden
Na	20,2	20,1

Die Substanz zersetzt sich langsam beim Aufbewahren unter Bildung von Ammoniak und Natriumcarbonat.

Bleisalz. Setzt man Bleiacetat zu einer concentrirten wässrigen Lösung des soeben erwähnten Natriumsalzes, so fällt das Bleisalz der Formhydroxamsäure als krystallinischer Niederschlag aus. Es scheidet sich aus heissem Wasser in schweren, farblosen, durchsichtigen, messbaren Krystallen ab. Das trockne Salz explodirt bei 145°; es enthält Krystallwasser. Beim Trocknen bei 100° zersetzt es sich in Ammoniak und Bleicarbonat; selbst beim Stehen im Vacuumexsiccator erleidet es langsam dieselbe Zersetzung, so dass es unmöglich war, gute analytische Zahlen zu erhalten.

Nach alledem ist es klar, dass eine Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure *nur* durch eine intermediäre Ueberführung dieser Säure in ein Formhydroximsäurederivat, nämlich in Formylchloridoxim,



zu erreichen ist.

Dies gelingt nun leicht durch Behandeln der acylirten Formhydroxamsäuren, AONHCH:O (wo A = Benzoyl oder Acetyl), mit Phosphorpentachlorid.

Benzoylformylchloridoxim, $C_6H_5COON{=}CHCl$.

Das Formhydroxamsäurebenzoat wurde aus Natrium, Formhydroxamsäure und Benzoylchlorid, sowie auch direct aus

der freien Säure, nach dem Vorschlage von Jones, mittelst Benzoësäureanhydrid bei 70—75° dargestellt. 2 g Formhydroxamsäurebenzoat werden langsam mit 2,52 g (ein Molekulargewicht) Phosphorpentachlorid versetzt; bei gelindem Erwärmen tritt Umsetzung ein. Sobald klare Lösung erfolgt ist, wird auf Eis gegossen, das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine mit Benzoylchlorid durchtränkte, feste Substanz zurück, die auf dem Thonteller von Oel befreit wird. Nochmals mit Soda in ätherischer Lösung behandelt, hinterbleibt die Substanz beim Verdunsten des Aethers in farblosen, geruchlosen Nadeln (0,8 g) vom Schmelzp. 53,5—54,5°.

0,1392 g gaben 0,2677 CO_2 und 0,0440 H_2O.
0,1918 g „ 13,4 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 731,4 mm Druck.
0,1057 g gaben 0,0819 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_6NO_2Cl$	Gefunden
C	52,31	52,45
H	3,27	3,51
N	7,63	7,72
Cl	19,34	19,17

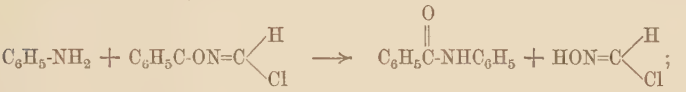
Benzoylformylchloridoxim ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; beim Erhitzen mit Natronlauge wird es in Benzoësäure und Chlornatrium zersetzt. Weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Substanz unter Verbreitung eines Geruches nach Benzoylchlorid und Isocyanat.

Beim Aufbewahren (sieben bis vierzehn Tage) verändert sich das Chlorid langsam unter Bildung von Benzoësäure.

Verhalten gegen Anilin. Eine ätherische Lösung von 0,9 g Benzoylformylchloridoxim wird mit drei Molekülen Anilin versetzt; nach einer Stunde beginnt die Ausscheidung eines weissen Salzes und es tritt ein sehr starker Geruch nach Formylchloridoxim auf, welcher erst nach 24 Stunden verschwindet. Der

Niederschlag wird abfiltrirt, mit Aether und Wasser gewaschen und dann aus Alkohol-Ligroïn umkrystallisirt; es werden 0,18 g farbloser Blättchen vom Schmelzp. 161,5—162,5° erhalten, die alle Eigenschaften des Benzanilids zeigen.

Das ätherische Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt; Alkali fällt aus der sauren Lösung eine feste Substanz, die beim Umkrystallisiren aus Aether in farblosen, flachen Nadeln erhalten wird. Diese Substanz schmilzt bei 138° und ist in ihren Eigenschaften völlig identisch mit Phenylisuretin[17]), das zum Vergleich dargestellt wurde. Es entsteht hiernach aus Benzoylformylchloridoxim und Anilin zunächst Benzanilid und Formylchloridoxim,



letztere Substanz wird dann, wie bekannt, durch die weitere Einwirkung von Anilin in Phenylisuretin übergeführt.

Acetylformylchloridoxim, $CH_3COON{=}CHCl$.

Behandelt man 13 g Formhydroxamsäure mit anderthalb Molekülen Essigsäureanhydrid[18]), so entsteht in glatter Weise ein Körper, der, obwohl noch nicht analysirt, als Formhydroxamsäureacetat, $CH_3COONHCH{:}O$, anzusehen ist.

Die Umsetzung tritt langsam in der Kälte ein, nach zwölfstündigem Stehen wird die gebildete Essigsäure sowie unverändertes Anhydrid durch Erhitzen auf 90° bei 15 mm Druck abdestillirt. Man erhält regelmässig 20 g rohen Acetats als schweres, dickes Oel; da es selbst bei 15 mm Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann (zwischen 120° und 130°), so wurde das rohe Acetat direct für die weiteren Versuche angewendet.

15 g Formhydroxamsäureacetat werden langsam unter guter Kühlung mit einem Molekulargewicht Phosphorpentachlorid ver-

[17]) Nef, Liebig's Annalen **280**, 319.

[18]) Vergl. Werner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 43.

setzt; es tritt sofort energische Umsetzung ein. Sobald das Phosphorpentachlorid sich aufgelöst hat, wird auf Eis gegossen und fünfmal mit Aether extrahirt; die ätherische Lösung wird, um Salzsäure zu entfernen, zunächst mit festem Calciumcarbonat geschüttelt und dann rasch mit einer eiskalten Natriumbicarbonatlösung gewaschen.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Aether bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt und dann das zurückbleibende Oel unter vermindertem Druck fractionirt. Bei der ersten Destillation tritt bedeutende Zersetzung und Verharzung ein; nachher kann die Substanz wiederholt ohne Zersetzung destillirt werden.

Aus 15 g Formhydroxamsäureacetat werden auf diese Weise schliesslich nur 2 ccm Acetylformylchloridoxim vom Siedepunkt 60—63° unter 15 mm Druck erhalten.

0,1920 g gaben 19,3 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 745 mm Druck.
0,1718 g „ 0,2011 AgCl.

	Berechnet für $C_3H_4NO_2Cl$	Gefunden
N	11,52	11,32
Cl	29,21	28,96

Das Acetylformylchloridoxim ist ein sehr flüchtiges Oel, welches einen penetranten Geruch besitzt, der demjenigen des Formylchloridoxims ausserordentlich ähnlich ist. Die Substanz veranlasst Speichelfluss, Kratzen im Schlunde und heftige Kopfschmerzen, genau wie Formylchloridoxim bezw. Blausäure; der Geruch des Acetats ist etwas weniger stechend als derjenige des Formylchloridoxims selbst, auch greift es die Augen nicht an, wie dies in auffallender Weise beim Formylchloridoxim der Fall ist.

Das Acetylformylchloridoxim lässt sich nicht lange unverändert aufbewahren; schon nach einer Stunde ist erhebliche Zersetzung eingetreten. Präparate der reinsten Substanz, die zum Zwecke der Verbrennung in zugeschmolzenen Glaskügelchen aufbewahrt waren, explodirten durch den eintretenden Gasdruck

innerhalb zwei Tagen. Obwohl die Substanz bei vermindertem Druck wiederholt nur mit ganz geringer Zersetzung destillirt werden kann, tritt beim Erhitzen derselben bei gewöhnlichem Druck eine explosionsartige Zersetzung ein; über die Natur der hierbei entstehenden Producte kann vorläufig nichts Bestimmtes mitgetheilt werden. Während hiernach die analysirte Substanz sich sehr unbeständig zeigt, ist es hingegen möglich, eine ätherische Lösung derselben, selbst bei Gegenwart von Wasser, tagelang unverändert aufzubewahren. Kaltes Wasser zersetzt das Acetylformylchloridoxim nur sehr langsam; es wird sogar von verdünntem Alkalicarbonat nur langsam gespalten. Der Blausäuregeruch und die physiologischen Eigenschaften der Substanz sind zweifellos auf eine Zersetzung ihrer Dämpfe in der Schleimhaut der Nase in Formylchloridoxim bezw. Knallsäure zurückzuführen.

Ueberführung von Acetylformylchloridoxim in Knallsilber.

Behandelt man reines Acetylformylchloridoxim oder das mit Carbonat gewaschene und von Aether befreite Rohproduct mit einer concentrirten wässrigen Lösung von drei bis vier Molekülen Silbernitrat, so tritt in der Kälte langsam Umsetzung in Knallsilber, Chlorsilber und Essigsäure ein; die Umsetzung ist erst nach 24 Stunden vollständig, was leicht durch das Verschwinden des blausäureähnlichen Geruches erkannt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich wiederholt mit siedendem Wasser digerirt; hierbei geht Knallsilber in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen in prächtigen Nadeln von den wohlbekannten hochexplosiven Eigenschaften ab. Ausbeute 0,3 g bis 0,4 g aus 3,1 g Formhydroxamsäure (Ausgangsproduct) bezw. aus 5 g Formhydroxamsäureacetat. Die Analyse des erhaltenen Salzes ergab:

0,1029 g gaben 0,0983 AgCl.
0,1430 g „ 0,1364 AgCl.

	Berechnet für AgON : C	Gefunden	
C	72,00	71,90	71,79

Die Identität des Salzes mit Knallsilber wurde ferner durch Ueberführung desselben mittelst wässrigen Chlorkaliums in das schön krystallisirte, von Liebig[19]) beschriebene Doppelsalz KON:C:C:NOAg festgestellt. Diese Synthese der Knallsäure aus Formhydroxamsäure beruht zweifellos auf der Zersetzung des Acetylformylchloridoxims durch Wasser in Essigsäure und Formylchloridoxim; letztere Substanz zerfällt dann, wie schon Nef gezeigt hat, bei der Behandlung mit Silbernitrat in Knallsilber und Chlorsilber.

IV. Ueber raumisomere Formhydroximsäurederivate.

α- und β-Benzyloximidoameisenäthyläther,

$$\begin{array}{l} H\text{-}COC_2H_5 \\ \| \\ NOCH_2C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} H\text{-}C\text{-}OC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5CH_2ON \end{array} .$$

Bei Zusatz von einem Molekulargewicht Jodäthyl zu 20 g in Aether suspendirtem Silbersalz der Benzylformhydroximsäure (siehe oben) tritt in der Kälte Umsetzung ein; zur Vollendung der Reaction wird schliesslich einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ätherische Filtrat wird darauf mit verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende neutrale Oel besteht aus einem Gemisch von zwei Raumisomeren, die leicht durch zweimaliges Fractioniren unter vermindertem Druck von einander getrennt werden können; unter 15 mm Druck wurden 7 g eines Oeles vom Siedep. 121—122° (α-Product) und 3 g eines Oeles vom Siedep. 149—150° (β-Product) erhalten.

0,1239 g α-Product gaben 0,3043 CO_2 und 0,0830 H_2O.

0,2051 g α-Product „ 14 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 761,5 mm Druck.

0,1587 g β-Product gaben 0,3903 CO_2 und 0,1013 H_2O.

0,2320 g β-Product „ 16,2 ccm feuchtes Stickgas bei 20,5° und 753,6 mm Druck.

[19]) Ann. chim. phys. **24**, 315; vergl. Nef, Liebig's Annalen **280**, 311.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden	
		α-Product	β-Product
C	67,04	66,98	67,07
H	7,26	7,44	7,09
N	7,82	7,93	7,93

Beide Producte sind farblose Oele von angenehmem pfefferminzartigem Geruch; das Brechungsvermögen des α-Productes wurde mittelst eines Abbe'schen Refractometers bei 19° zu 1,5105 gefunden, das des β-Productes unter denselben Bedingungen zu 1,5256. Dass in denselben raumisomere Benzyloximidoameisenäther,

$$\begin{matrix} H\text{-}COC_2H_5 \\ \| \\ NOCH_2C_6H_5 \end{matrix},$$

vorliegen, beweist ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffgas und gegen alkoholische Salzsäure.

0,5 g α-Product gab mit alkoholischer Salzsäure beim Stehen in der Kälte 0,42 g reines salzsaures α-Benzylhydroxylamin (berechnet 0,445 g); die gleiche Menge des β-Productes lieferte bei der entsprechenden Behandlung 0,40 g salzsaures α-Benzylhydroxylamin.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff. 0,1538 g des α-Productes gaben bei gelindem Erwärmen in einem Strom von trocknem Chlorwasserstoff 16,25 ccm Chloräthyl.

0,1681 g des β-Productes gaben unter denselben Bedingungen 17,5 ccm Chloräthyl. Das Chloräthyl wurde über 30 procentigem Aetznatron gesammelt; es brannte mit grüner Flamme.

Die Existenz von Raumisomerie bei den aromatischen Hydroximsäuren ist schon von Werner[20]) bei der α- und β-Aethylbenzhydroximsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}C\text{-}OC_2H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix},$$

bezw. bei deren acylirten Substitutionsproducten mit grosser Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden; es ist klar, dass der

[20]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 27; **26**, 1562; **29**, 1153.

Einwand, welchen Lossen[21]) gegen die Ansichten von Werner erhob — nämlich, dass Structurisomerie vorliegen könnte — in dem obigen Falle gänzlich unzulässig ist.

α- und β-Benzyloximidoformylacetyloxyd,

$$CH_3COO\text{-}CH \underset{C_6H_5CH_2O\text{-}N}{\overset{\|}{}} \quad \text{und} \quad CH_3COO\text{-}CH \underset{NOCH_2C_6H_5}{\overset{\|}{}}.$$

Behandelt man das Silbersalz der Benzylformhydroximsäure (20 g) mit Chloracetyl, so entstehen ebenfalls zwei raumisomere Acetate. Die Umsetzung wird in absolut ätherischer Lösung ausgeführt und findet in der Kälte rasch statt. Man erhält nach zweimaligem Fractioniren 5 g α-Acetat vom Siedep. 146° bis 148° und 3 g β-Acetat vom Siedep. 162—163° unter 12 mm Druck. Das β-Acetat erstarrt nach einigem Stehen zu farblosen Krystallen (Nadeln, aus Ligroïn) und schmilzt bei 95—96°.

Das β-Acetat entsteht ferner als einziges Reactionsproduct der Umsetzung zwischen Benzylformhydroxamsäure und anderthalb Molekülen Essigsäureanhydrid bei 100°; α-Acetat kann in diesem Falle nicht entstehen, da das aus dem Silbersalz erhaltene α-Acetat beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° quantitativ in das β-Acetat umgewandelt wird.

I. 0,1634 g α-Acetat gaben 0,3710 CO_2 und 0,0839 H_2O.

II. 0,2562 g α-Acetat „ 16,8 ccm feuchtes Stickgas bei 24° und 743,7 mm Druck.

III. 0,2192 g β-Acetat aus dem Silbersalz gaben 14,3 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 744,9 mm Druck.

IV. 0,1183 g β-Acetat aus der freien Säure gaben 0,2689 CO_2 und 0,0617 H_2O.

V. 0,1947 g β-Acetat aus der freien Säure gaben 13 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 741,3 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden			
		I. II.	III.	IV. V.	
C	62,17	62,07	—	61,97	
H	5,70	5,70	—	5,79	
N	7,25	7,23	7,38	7,37	

[21]) Liebig's Annalen **281**, 301.

Beide Acetate sind farblose, schwach aromatisch riechende Substanzen, die durch Säuren leicht in α-Benzylhydroxylamin, Essigsäure und Ameisensäure gespalten werden.

0,7 g α-Acetat z. B. gaben beim Stehenlassen mit alkoholischer Salzsäure 0,54 g salzsaures α-Benzylhydroxylamin; dieselbe Menge β-Acetat gab 0,55 g desselben Salzes (berechnet 0,57 g).

Benzyloximidodiacetyloxyd, $C_6H_5CH_2ON=C(CH_3).OCOCH_3$.

Das Homologe der soeben besprochenen Acetate entsteht in glatter Weise und nur in einer Modification durch Behandeln von α-Benzylhydroxylamin mit anderthalb Molekülen Essigsäureanhydrid bei 100°. Bei Zusatz von Wasser fällt dasselbe in Krystallen aus; aus Aether-Ligroïn wird es in schneeweissen, filzigen Nadeln vom Schmelzp. 101—102° erhalten.

0,2060 g gaben 12,2 ccm feuchtes Stickgas bei 17,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden
N	6,76	6,79

Benzyloximidoformylbenzoyloxyd, $C_6H_5CH_2ON:CH.OCOC_6H_5$.

Das Benzoat der Benzylformhydroximsäure entsteht bei der Behandlung des Silbersalzes in ätherischer Suspension mit Benzoylchlorid; es wird nur in einer Modification erhalten. Aus Ligroïn farblose, durchsichtige Platten; Schmelzp. 29,5—30,5°.

0,1423 g gaben 0,3679 CO_2 und 0,0763 H_2O.
0,2070 g „ 10,5 ccm feuchtes Stickgas bei 24° und 741,1 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_3$	Gefunden
C	70,59	70,51
H	5,10	5,25
N	5,49	5,58

Die Substanz ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser. Säuren spalten sie leicht in Benzoësäure, Ameisensäure und α-Benzylhydroxylamin.

Dasselbe Benzoat entsteht als Hauptproduct beim Schütteln einer Lösung von Benzylformhydroxamsäure in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge mit Benzoylchlorid; nebenbei entsteht auch *α-Benzyl-β-benzoylhydroxylamin,*

$$C_6H_5CH_2ONH.COC_6H_5,$$

das sich aus dem niedrig schmelzenden, zunächst öligen Benzoat in Krystallen abscheidet. Aus Ligroïn umkrystallisirt, wird es in kleinen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 103—104° erhalten. Beckmann[22]) hat diese Substanz schon auf andere Weise dargestellt, aber nicht analysirt. Die Analyse meines Productes ergab:

0,1164 g gaben 0,3157 CO_2 und 0,0610 H_2O.
0,2149 g „ 11,8 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 743,7 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	74,01	73,96
H	5,72	5,82
N	6,16	6,20

[22]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2633.

Buchdruckerei d. Leipz. Tagebl. (E. Polz), Leipzig.